

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-011917

(43)Date of publication of application : 19.01.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
D01F 9/127  
G01N 37/00  
H01J 9/02

(21)Application number : 09-161292

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 18.06.1997

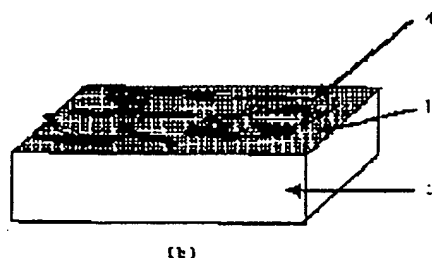
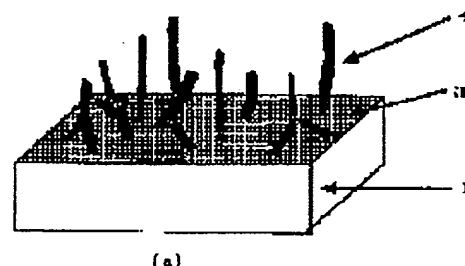
(72)Inventor : DEN TORU

## (54) PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method capable of growing a carbon nanotube uniform in characteristic and directional property at a relatively low temp., and unnecessitating a purifying treatment on a substrate.

**SOLUTION:** A growth starting area of the carbon nanotube 4 is previously formed on the surface 1b of the substrate 1 and a gaseous starting material containing a starting material for introducing carbon is introduced into a reaction vessel in a state in which the substrate is arranged in the reaction vessel, and the carbon nanotube is formed on the substrate by further generating a plasma by AC glow discharge in the reaction vessel, or the carbon nanotube is grown in narrow pores from growth nuclei at a bottom part of the narrow pores by providing the narrow pores in which the growth nuclei are arranged, and controlling the growth direction at the bottom of the substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3441923

[Date of registration]

20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第1区分  
【発行日】平成14年7月16日(2002. 7. 16)

【公開番号】特開平11-11917  
【公開日】平成11年1月19日(1999. 1. 19)  
【年通号数】公開特許公報11-120  
【出願番号】特願平9-161292  
【国際特許分類第7版】

C01B 31/02 101

D01F 9/127

G01N 13/12

H01J 9/02

【FI】

C01B 31/02 101 Z

D01F 9/127

G01N 37/00 C

H01J 9/02 B

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月11日(2002. 4. 11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、表面にカーボンナノチューブ成長開始領域を予め形成した基体を前記反応容器内に配置した状態で、炭素導入用の原料を含む原料ガスを該反応容器内に導入し、かつ該反応容器中に交流グロー放電によるプラズマを発生させることによって前記基体上にカーボンナノチューブを形成することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 前記交流グロー放電が高周波放電またはマイクロ波放電である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 前記基体のカーボンナノチューブ成長開始領域を、物理的形状または化学的組成をその他の部分と変化させて形成した請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、金属超微粒子である請求項1～3のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、Fe、Co及びNiのいずれかの金属を含有する請求項3または4に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 カーボンナノチューブ成長開始領域が、

突起構造からなる請求項3に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】 前記突起構造が針状構造からなる請求項6に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項8】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料と水素ガスを含む混合物である請求項1～7のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項9】 前記原料ガスが、炭素導入用の原料とヘリウムガスを含む混合物である請求項1～7のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項10】 前記炭素導入用の原料が、炭素と水素からなる化合物のガスである請求項1～9のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項11】 前記反応容器内の圧力が $10^{-2}$ ～ $10^4$ パスカルの範囲である請求項1～10のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項12】 前記交流グロー放電がマイクロ波放電であり、かつ該マイクロ波の空洞共振器中でプラズマを発生させ、該空洞共振器中における電流の誘起方向にカーボンナノチューブを成長させる請求項2～11のいずれかに記載の製造方法。

【請求項13】 反応容器中に配置した基体上にカーボンナノチューブを成長させることによるカーボンナノチューブの製造方法であって、

(a) 基体に、開口を介して外部と連通し、底部に成長核が配置された細孔を設ける工程と、

(b) 前記細孔の底部にある成長核を起点として、成長方向を該細孔により規制してカーボンナノチューブを成長させる工程と、を有することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 14】 前記基体が表面にアルミニウム層を有し、該基体の該アルミニウム層の陽極酸化処理により前記細孔が設けられる請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 15】 前記細孔としての貫通孔を有するマスクを基体表面に設置することで前記細孔を設ける請求項 13 に記載の製造方法。

【請求項 16】 予め成長核が配置された基体表面に前記マスクを設置する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】 基体表面に前記マスクを設置して前記細孔を設けた後に、該細孔の底部に成長核を形成する請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 18】 前記成長核が、電着法により形成される請求項 13～17 に記載の製造方法。

【請求項 19】 前記成長核が Fe、Co 及び Ni からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む請求項 13～18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】 前記カーボンナノチューブの成長が、炭素含有ガスの熱分解により行われる請求項 13～19 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 21】 カーボンナノチューブの製造方法であって、成長開始領域を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する該反応容器の中で交流グロー放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 22】 前記交流波グロー放電は、高周波放電またはマイクロ波放電である請求項 21 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 23】 前記成長開始領域は、前記基体表面の物理的形状や化学的組成を変えることによって形成される請求項 21 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 24】 前記成長開始領域とは、前記基体上に形成されている前記カーボンナノチューブが成長し易い領域である請求項 21 に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 25】 前記成長可能領域とは、前記基体上に金属、半導体あるいは合金が形成された領域である請求項 21 から 24 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 26】 前記成長可能領域は、Fe、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Pd、W、Pt、ランタノイド元素、あるいは SiC を含む構成されている請求項 21 から 25 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 27】 前記成長可能領域は、前記基体上に金属、半導体、あるいは合金の微粒子を形成して得られる請求項 21 から 26 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 28】 前記成長可能領域は、前記基体上に設けられたドットあるいは突起構造を有している請求項 21 から 27 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの

製造方法。

【請求項 29】 前記原料ガスには、水素あるいはヘリウムが混合されている請求項 21 から 28 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 30】 前記基体温度は、400℃から900℃である請求項 21 から 29 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 31】 カーボンナノチューブの製造方法であって、表面に突起構造を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する該反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 32】 カーボンナノチューブの製造方法であって、表面に電圧集中可能領域を有する基体を反応容器内に配置し、カーボンナノチューブの原料ガスを有する該反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 33】 基体表面に電子線を照射する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 34】 基体上に薄膜を形成する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 35】 基体に可視光、紫外線、X線あるいは電子線を照射する工程、及び原料ガスを有する反応容器の中で高周波放電またはマイクロ波放電によるプラズマを発生させる工程を含み、該基体上にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 36】 前記カーボンナノチューブの径は、1 μm 以下である請求項 21 から 35 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 37】 前記グロー放電における平均電界強度は 50 V/cm 以上である請求項 21 から 35 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 38】 請求項 21 から 37 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法を実施するための装置であって、前記反応容器、及び該反応容器内に設けられる電極を有することを特徴とするカーボンナノチューブ製造装置。

【請求項 39】 前記電極どうしの電極間距離は可変である請求項 38 に記載のカーボンナノチューブ製造装置。

【請求項 40】 反応容器、電極、原料ガス導入口を備え、交流グロー放電させることにより基体上にカーボンナノチューブを成長させることを特徴とするカーボンナ

ノチューブ製造装置。

【請求項４１】 基体及び、数nmからサブミクロンの直径を有し、長さ数10nm～数10μmの長さのカーボンナノチューブを備えた部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブの少なくとも一端は該基体に結合しており、且つ該カーボンナノチューブは該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項４２】 カーボンナノチューブを備えた部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、基体表面にその一端が結合すると共に該基体から垂直方向に伸びており、且つ該基体上にはアモルファスカーボンが堆積していることを特徴とする部材。

【請求項４３】 基板上に金属薄膜を有する基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項４４】 石英基板上にTi膜を有する基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項４５】 前記Ti膜上には更にPt膜が形成されている請求項４記載の部材。

【請求項４６】 基板上に成長開始領域を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズ

マを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項４７】 基板上に金属あるいは合金の微粒子を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項４８】 基板上にドット又は突起構造を備えた基体とカーボンナノチューブを含み構成される部材であって、該カーボンナノチューブは交流グロー放電によるプラズマを用いて形成されており、該カーボンナノチューブは、その一端が該基体に結合すると共に、該基体から垂直方向に伸びていることを特徴とする部材。

【請求項４９】 請求項４１から４８のいずれかに記載の部材を有する電子デバイス。

【請求項５０】 請求項４１から４８のいずれかに記載の部材を有する電子放出素子。

【請求項５１】 請求項４１から４８のいずれかに記載の部材を有するSTM用深針。

【請求項５２】 基板上に細孔を有する層を備えた部材を用意する第１の工程、及び該細孔内にカーボンナノチューブを形成する第２の工程を有するカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項５３】 前記第２の工程前に、前記カーボンナノチューブの成長核となる材料を前記細孔内、あるいは底部に配置する第３の工程を有する請求項５２に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項５４】 前記第２の工程後、前記細孔を有する層を除去する第４の工程を有する請求項５２に記載のカーボンナノチューブの製造方法。